

⑫ 公表特許公報(A)

平5-505845

⑬ 公表 平成5年(1993)8月26日

⑭ Int. Cl.

C 09 D 5/00
123/28
183/08

識別記号

PPF
PFA
PMU

庁内整理番号

6904-4J
7107-4J
8319-4J審査請求 未請求
予備審査請求 有

部門(区分) 3(3)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 コーティング組成物

⑯ 特 願 平3-506950

⑰ 出 願 平3(1991)3月26日

⑱ 翻訳文提出日 平4(1992)9月25日

⑲ 国際出願 PCT/GB91/00454

⑳ 国際公開番号 WO91/14747

㉑ 国際公開日 平3(1991)10月3日

優先権主張 ㉒ 1990年3月27日 ㉓ イギリス(GB) ㉔ 9006840.4

⑳ 発 明 者 ブルックス, ロドニー ラルフ イギリス国, タイン アンド ウェア エヌイー16 5ワイユー,
ゲイトシェード, ウイツクハム, フェルサイド パーク, オークハ
ム アベニュー 3㉕ 出 願 人 コートールズ コーティングス イギリス国, ロンドン ダブリュ1エー 2ビービー, ジョージ
(ホールディングス) リミ ストリート 50
テイド

㉖ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

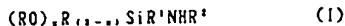
㉗ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES
(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広
域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 室温加硫性シリコーンゴムコーティングの接着を促進するた
めの基材へ塗布するプライマー組成物であって、

(A)(i) 下式

(上式中、基Rは同一でも相異なってもよく、1~12個の炭素
原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、
R'は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭
素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R'は水素又は1級
アミン基を末端に有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、
そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(ii) 式(I)の1級アミン官能性シランと下式

(上式中、Aは4~12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭
化水素基であり、基Bは同一でも相異なってもよく、1~4個
の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1で
ある)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(iii) 式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2~60である)

の α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物
であるアミノシラン材料、

(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 室温硬化性ポリオルガノシロキサン

を含むプライマー組成物。

2. 室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)がケトイミノキ
シラン硬化剤と共に用いられる α 、 ω -ジヒドロキシポリオルガ
ノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ
ー組成物。3. 室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)がアシルオキシ
シラン硬化剤と共に用いられる α 、 ω -ジヒドロキシポリオルガ
ノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ
ー組成物。4. 室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)がアルコキシシ
ラン硬化剤と共に用いられる α 、 ω -ジヒドロキシポリオルガ
ノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ
ー組成物。5. 室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)が珪素結合加水
分解性基を末端に有するポリオルガノシロキサンであることを特
徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。6. 珪素結合加水分解性基がケトイミノキシ、アシルオキシ又は
アミン基であることを特徴とする、請求項5記載のプライマー組成
物。7. 塩素化ポリオレフィン(B)が17~40重量%の塩素含量を有
することを特徴とする、請求項1~6のいずれか記載のプライマ
ー組成物。8. 塩素化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の
量の他の塩素化炭化水素樹脂を含むことを特徴とする、請求項1~
7のいずれか記載のプライマー組成物。9. アミノシラン材料(A)が組成物中に存在する塩素化ポリオ
レフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂を基準として1~20重

量%で用いられることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

10. 組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂に対する室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)の重量比が1:1～50:1であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか記載のプライマー組成物。

11. 顔料が組成物中に分散されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか記載のプライマー組成物。

12. (A)(i)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なってもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R'は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3～8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R'は水素又は1級アミン基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(ii)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なってもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(iii)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2～60である)

を特徴とする、請求項12記載の方法。

16. 室温加硫性シリコンゴムにより基材をコートする方法であって、基材を請求項1～11のいずれか記載のプライマー組成物でコートし、前記プライマー組成物上に室温加硫性シリコンゴム組成物を塗布することを特徴とする方法。

17. プライマー組成物が請求項2～4のいずれかに記載のものであり、室温加硫性シリコンゴム組成物がプライマー組成物に用いたものと同じタイプの硬化剤と共に用いられるα,ω-ジヒドロキシポリオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

18. プライマー組成物が請求項5又は6に記載のものであり、室温加硫性シリコンゴム組成物が室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)におけるものと同じタイプの珪素結合加水分解性基を末端に有するポリオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

のα,ω-ジヒドロキシポリオルガノシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、及び

(B)塩素化ポリオレフィン、を

(C)室温硬化性ポリオルガノシロキサン

と混合する、プライマー組成物の製造法。

13. 非反応性ポリオルガノシロキサンオイルに顔料を分散させ、そしてアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)を混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、ポリオルガノシロキサンオイルに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料(A)又は室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)と接触する前に行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

14. 液体ヒドロキシル末端ポリオルガノシロキサンに顔料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリオルガノシロキサンに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料(A)又は室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)の一部を形成する珪素結合加水分解性基を含む材料もしくは硬化剤と接触する前に行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

15. 液体ヒドロキシル末端ポリオルガノシロキサンに顔料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び液体ヒドロキシル末端ポリオルガノシロキサンと共に室温硬化性ポリオルガノシロキサン(C)を形成する硬化剤と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリオルガノシロキサンに顔料を分散させる前記工程を顔料がアミノシラン材料(A)又は前記硬化剤と接触する前に行うことを特

明細書

コーティング組成物

発明の分野

本発明は、室温加硫性(RTV)シリコンゴムコーティングの接着を促進するため基材に用いるプライマー組成物に関する。

RTVシリコンゴムコーティングは、藻及び甲殻動物のような水生生物の付着を防ぐため、水中表面、例えば船体、発電所の冷却水取入口及び排出口、養魚設備、並びに石油産出プラットフォームの水中及び飛沫領域に塗布される。

発明の背景

シリコンゴム防汚コーティングは、例えばGB-A-1307001、GB-A-1470465、GB-A-1581727、GB-A-2141436、EP-A-16195及びUS-A-3702778に記載されている。RTVシリコンゴムコーティングは、例えば船の上部構造及び上甲板上の水の付着を防ぐコーティングとしても提案された。

そのようなRTVシリコンゴムコーティングの使用における問題は、それを基材によく付着させることが困難であることである。この問題は、布製裏地上のクラッドとしてRTVシリコンゴムを塗布することを提案しているEP-A-16195に記載されている。

室温加硫性シリコンゴム防汚に対し種々のプライマー組成物が提案された。US-A-3702778は架橋性シリコンペーストを提案している。EP-A-89066は不飽和炭化水素基を含むシランとエポキシシランの混合物を提案している。JP-A-53-137231、JP-A-53-137233及びJP-A-53-137234は、ポリウレタン、天然ゴム、クロロブレンもしくはネオプレンゴム又はブチラール/シリコンゴムのようなエラス

トマー材料を提案しており、EP-A-323906 及び EP-A-329375 はアミノシランを含むシリコン樹脂を提案している。

US-A-4070421は、ポリオレフィン表面上のコーティングの接着を改良するためのプライマーとして塩素化ポリエチレンの使用を記載している。

発明の概要

R T Vシリコンゴムコーティングの接着を促進するため基材に用いる本発明に係るプライマー組成物は、

(A)(i)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なっているもよく、1~12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R¹は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R²は水素又は1級アミン基を末端に有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

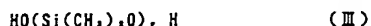
(ii)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4~12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なっているもよく、1~4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1である)

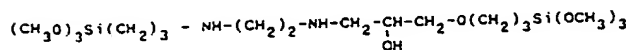
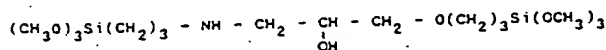
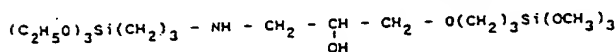
のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(iii)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2~60である)

エポキシ官能性シラン(II)は例えば3-0-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロピルジエトキシメトキシシラン、2-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン又は2-(3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。好ましい1級アミン官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物は



である。

アミノシラン(I)及びエポキシシラン(II)は、20~80℃において、好ましくは(II)のエポキシド基あたり0.4~1.2個のアミノシラン(I)の1級アミン基を用いて反応される。

また、1級アミン官能性シラン(I)の全て又は一部を1級アミン官能性シラン(I)と α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン(III)の反応生成物にかえてもよい。(I)及び(III)は(IV)のシラノール基あたり0.4~1.2個のアミノシラン(I)のアルコキシ基を用いて反応される。

塩素化ポリオレフィン(B)は好ましくは5,000~50,000の分子量及び15~75%、最も好ましくは17~40%の塩素含量を有する。塩素化ポリオレフィンは市販入手可能である。これはペルオキシ触媒の存在下でポリオレフィンを塩素で処理することにより製造され

る α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料。

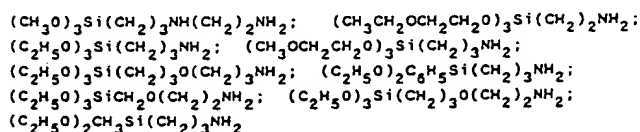
(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン

を含む。

詳細な説明

式(I)の1級アミン官能性シランにおいて、基Rは好ましくはアルキル、例えばメチル、エチル、ヘキシルもしくはオクチル、アリール、例えばフェニル又はアルアルキル、例えばベンジルである。アルキレン基R¹は好ましくは-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-もしくはメチル置換トリメチレンであるか又は-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-、-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-もしくは-CH₂-O-(CH₂)₂-である。R²は好ましくは水素又は-CH₂CH₂NH₂である。最も近いヘテロ原子から少なくとも2個の炭素原子によりR及びR¹においてエーテル酸素原子を分離することが好ましい。式(I)の1級アミン官能性シランの例は



である。所望により、2種以上の1級アミン官能性シラン(I)の混合物を用いてもよい。

1級アミン官能性シラン(I)は好ましくはそれ自体プライマー組成物に用いられる。しかし、全てまたは一部を1級アミン官能性シラン(I)とエポキシ官能性シラン(II)の反応生成物にかえてもよい。エポキシ官能性シラン(II)の基Aは好ましくはグリシドオキシ置換アルキル基、例えば3-グリシドオキシプロピルである。

塩素化反応は好ましくはポリオレフィン出発材料用の溶媒中で行われる。ポリオレフィンは好ましくはポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリ(α -オレフィン)である。ポリオレフィンは高もしくは低密度、非晶質もしくは結晶質であってよい。これは2種以上のオレフィン、好ましくは α -オレフィンのコポリマーであってよい。好適な塩素化ポリオレフィンは、例えばUS-A-3561965及びUS-A-4070421に記載されている。

塩素化ポリオレフィン(B)は他の塩素化炭化水素樹脂、例えば塩素化ポリテルペン樹脂又は塩素化ポリスチレンと共に用いてよい。ポリスチレンは好ましくは低分子量(5000未満)である。そのような塩素化炭化水素樹脂は好ましくは塩素化ポリオレフィンと同様の塩素化度を有する。塩素化炭化水素樹脂は例えば塩素化ポリオレフィン(B)を基準として1~100重量%の量で用いられる。

アミノシラン材料(A)は通常塩素化材料(塩素化ポリオレフィン(B)プラス他の塩素化炭化水素樹脂)を基準として0.1~50重量%、最も好ましくは1~20重量%で用いられる。

室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは25℃において700~1,000,000mPasの粘度を有するポリジオルガノシロキサンである。これは好ましくは珪素結合ヒドロキシル基、例えば α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン、又は珪素結合加水分解性基、例えば珪素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含む。より好ましくは、これは式-R³-SiO- (式中、基R³は同一でも相異なっているもよく、1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を有する)のジオルガノシロキシユニットを繰り返すことにより形成される。基R³の少なくとも50%がメチル基であることが好ましい。ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンは、式R³-SiO_{1.5}のモノオルガノシロキシ基及び/又は式SiO₂のシロキシ基を

ジオルガノシロキシ基 R^1 、 SiO の数に対し2%の最大比で含んでよい。

ジ及びモノオルガノシロキシユニット内の R^1 で表される炭化水素基は好適には、アルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 n -ペンチル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシルもしくは n -オクチル、4~8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルもしくはメチルシクロヘキシル、2~4個の炭素原子を有するアルケニル基、例えばビニル、アリルもしくはブデン-2-イル、及び6~8個の炭素原子を有するアリアル基、例えばフェニル、トリルもしくはキシリルより選ばれる。

R^1 、 SiO で表される基の好ましい例として、以下の式が示される。



好適な α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは1つの例は、商標48V 3500としてRhône Poulencより販売されているものである。

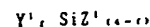
α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、例えばFR-A-1134005、FR-A-1198749及びFR-A-1226745に記載された公知の方法により容易に製造される。ポリジオルガノシロキサンは好ましくは、例えばUS-A-4356116に記載の脱炭法により、使用前に揮発性副生成物より分離される。

好ましい α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、式 $(C_6H_5)_2SiO$ の連続基からなり、又は例えば $(C_6H_5)_2SiO$ ユニットの形状でフェニル基として基 R^1 を10モル%以下、例えば2~10モル%含む。

α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、通常硬化剤、例えば分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性基を含む化

合物と共に用いられる。好適な硬化剤の例は、ケイイミノオキシラン、アシルオキシシラン及びアルコキシシラン、テトラアルキルチタネート及びアルミニウムアルコラートである。

ケイイミノシラン硬化剤は好ましくは分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性ケイイミノキシ基を含む。そのような硬化剤は好ましくは α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの100部あたり1~18重量部で用いられる。ケイイミノシラン硬化剤は下式



(上式中、 Y^1 は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、ハロゲンもしくはシアノで置換していてもよく、 Z^1 は下式

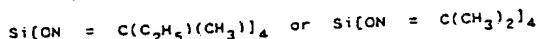
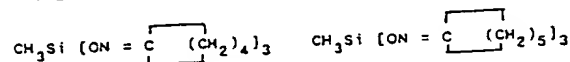
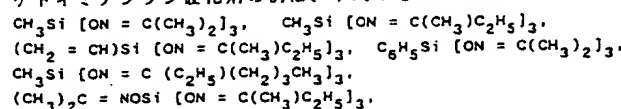


の加水分解性基を表し、ここで基 Z^1 は同一でも相異なっているてもよく、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素基を表し、 E^1 は $C_1 \sim C_4$ アルキレン基を表し、基 Z^1 は同一でも相異なっているてもよく、そして f は0又は1を表す)

を有する。

基 Y^1 の例はジオルガノシロキシユニットの基 R^1 の例として示したものである。

ケイイミノシラン硬化剤の例は、下式のものである。

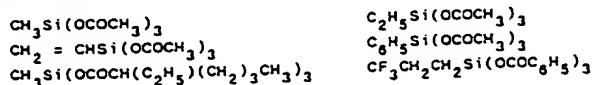


アシルオキシ硬化剤は、例えば下式



(上式中、 R^1 は上記基 R^1 と同じ規定であり、 R^2 は、例えば8個以下の炭素原子を有し、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基であり、そして a は0又は1である)

を有する。基 R^1 は例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチルもしくは n -ヘキシルのようなアルキル、シクロペンチルもしくはシクロヘキシルのようなシクロアルキル、又はフェニル、トリルもしくはキシリルのようなアリアルである。アシルオキシシラン硬化剤の例は



である。

アシルオキシシラン硬化剤は、例えば α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを基準として2~20重量%で用いられる。

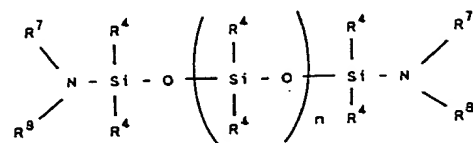
アルコキシシラン硬化剤は、例えばテトラエチルオルトシリケートのようなテトラアルキルオルトシリケート(テトラアルコキシシラン)、又はメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランもしくはメチルトリエトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシランである。テトラエチルオルトシリケートのようなアルコキシシラン硬化剤は水硬化性ポリジオルガノシロキサンへの使用に特に好ましい。

海表面をコーティングする際は通常大気水分が存在するため、室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は水硬化性であってよい。

水硬化性ポリジオルガノシロキサンは、例えば加水分解性末端基を有する。珪素結合加水分解性基を含むポリジオルガノシロキサン

(C)は好ましくは、 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性基を含む化合物と化合することにより形成される。このタイプの好適な化合物の例は、硬化剤として上記したケイイミノキシシラン及びアシルオキシシラン、例えばメチルトリアセトキシシランであり、これは珪素結合加水分解性ケイイミノキシもしくはアシルオキシ基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを形成する。 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの珪素結合ヒドロキシル基と前記化合物の珪素結合加水分解性基の間の反応は通常、ポリジオルガノシロキサン(C)が珪素結合ヒドロキシル基を少なくとも一部末端に有するようにこれらの材料を混合し行われる。

珪素結合加水分解性基を末端に有する他のポリジオルガノシロキサン(C)はアミン末端ポリジオルガノシロキサン、例えば下式



(上式中、 R^1 は前記規定と同じであり、 n はポリジオルガノシロキサンが25℃において700~1,000,000mPasの粘度を有するような整数であり、 R^1 及び R^2 は各々水素又は1~10個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表す)

の α 、 ω -ジアミノポリジオルガノシロキサンである。最も好ましくは、 R^1 は水素を表し、 R^2 は2~6個の炭素原子を有するアルキル基、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチルもし

くはsec-ブチル(ブチ-2-イル)を表す。アミン末端ポリジオルガノシロキサン(例は商標Silgan 500及びSilgan 501)として販売されている。

室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは塩素化材料(塩素化ポリオレフィン(B)プラス他の塩素化炭化水素樹脂)の重量部あたり0.1~100重量部、より好ましくは1~50重量部で用いられる。

プライマー組成物はポリジオルガノシロキサンの室温硬化用の触媒を含んでよい。触媒の例はカルボン酸の金属及び有機金属塩である。金属塩は銅、鉛、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、亜鉛もしくはマンガンの塩、例えばオクタン酸第一級であってよい。好ましい有機金属塩はジブチル錫ジラウレートもしくはジブチル錫アセテートのようなジオルガノ錫カルボキシレートである。US-A-452 5565に記載されているように、少なくとも1つの-Ti-O-Si-もしくは-Ti-O-C-結合を含む有機チタン誘導体、例えばアルカノールアミンチタネート、及び有機ジルコニウム誘導体を触媒として用いてよい。

プライマー組成物は好ましくは有機希釈剤を含み、これは例えばn-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、テトラヒドロナフタレン、ペルクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンもしくはオルトジクロロベンゼンのような所望によりハロゲン化された脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサノンもしくはイソホロンのような脂肪族もしくは環式脂肪族ケトン、エチレングリコールもしくはプロピレングリコールのジアルキルエーテルのようなエーテル、又はエ

チルアセテート、ブチルアセテートもしくはエトキシエチルアセテートのようなエステルである。希釈剤は好ましくは存在する他の塩素化炭化水素樹脂を含む塩素化ポリオレフィン(C)用の溶媒である。塩素化ポリオレフィンプラス他の塩素化炭化水素樹脂に対する希釈剤の重量比は、好ましくは1:3~20:1、より好ましくは2:3~10:1である。室温硬化性ポリジオルガノシロキサンに対する希釈剤の重量比は通常1:50~20:1、好ましくは1:10~3:1である。

プライマー組成物はアミノシラン材料(A)及び塩素化ポリオレフィン(B)を室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と混合することにより製造される。塩素化ポリオレフィン(B)及び存在する他の塩素化炭化水素樹脂は好ましくはアミノシラン材料(A)及びポリジオルガノシロキサン(C)と混合する前に有機溶媒に溶解される。

プライマー組成物は、顔料、無機充填剤、チキソトロップ剤、安定剤、界面活性剤、抗酸化剤及び可塑剤より選ばれる添加剤も含んでよい。透明なRTVシリコンゴムの防汚層によりコートされるようにプライマー組成物に着色顔料を含ませることが好ましい。顔料を混入する場合、室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の圧力硬化から顔料中に存在する水分を防ぐため注意する必要がある。最も簡単な注意は、用いられる顔料が完全に乾燥していることを確認することである。又は、顔料を、顔料中に存在する水分と室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)との反応を抑制する希釈剤、好ましくはポリジオルガノシロキサンに希釈してよい。顔料は、例えば顔料が室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)(硬化剤を含む)と接触する前にそして好ましくは顔料がアミノシラン材料(A)と接触する前にメチルを末端に有するポリジメチルシロキサ

ンオイルのような非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに分散させてもよい。他の方法において、顔料がアミノシラン材料(A)又は室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の一部を構成する硬化剤もしくは珪素結合加水分解性基を含む材料と接触する前に液体のヒドロキシを末端に有するポリジオルガノシロキサンに顔料を分散させてよい。この他の方法を用いる場合、分散媒体として用いられる液体のヒドロキシを末端に有するポリジオルガノシロキサンは通常室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と同時に硬化する。これを後に加えられる硬化剤と共に室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)として用いてもよい。しかし、通常顔料用の分散媒体として用いられる液体のヒドロキシを末端に有するポリジオルガノシロキサンはポリジオルガノシロキサン(C)の一部のみを形成することが好ましく、例えば後に加えられる加水分解性基を末端に有する水硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と共に用いてよい。

プライマー組成物は、有機樹脂基材、例えばネオプレンゴム、塩素化ゴム、ブロックコポリマーゴム、例えばポリスチレン/ポリブタジエンもしくはポリスチレン/ポリ(エチレン-ブチレン)ゴム、ポリウレタン(エラストマー及び熱可塑性樹脂の両者を含む)、エポキシコーティング、ビニル樹脂、例えば塩化ビニルポリマーもしくはアルキド樹脂への接着の促進に特に有効である。これらの樹脂は例えばネオプレン及び同様のゴムの場合クラッドの形状であり、又は予め塗布したコーティング、例えばシリコンゴム防汚ペイントにより覆われる閉止めコーティング、又はオーバーコートされる古い防汚コーティングであってよい。このプライマー組成物はまた、アルミニウムもしくはスチールのような金属基材への接着も促進する。

プライマー組成物は公知のコーティング法により基材に塗布してよい。通常、スプレー、ブラシ又はローラーにより塗布される。

プライマー組成物上に塗布されるRTVシリコンゴム防汚コーティングは、例えば上記のような α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンをベースとするものであってよく、上記のものより選ばれる硬化剤及び所望により上記のものより選ばれる触媒と共に用いてよい。また、RTVシリコンゴム上記のような珪素結合加水分解性基、例えば珪素結合ケイイミノキシもしくはアシルオキシ基を末端に有するポリジオルガノシロキサンであってよい。プライマー組成物中の室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)中の硬化剤もしくは珪素結合加水分解性基及びRTVシリコンゴムコーティング中の硬化剤もしくは珪素結合加水分解性基が同じであることが好ましい。RTVシリコンゴムコーティングは好ましくは、例えば式 $Q_nSi-O-(SiQ_2-O)_nSiQ_2$ (式中、各基Qは1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、nはシリコンオイルが20~5000mPasの粘度を有するような整数である)の非反応性シリコンオイルを含む。基Qの少なくとも10%は通常メチル基であり、基Qの少なくとも2%は好ましくはフェニル基である。最も好ましくは、 $-SiQ_2-O-$ ユニットの少なくとも25%はメチルフェニルシロキサンユニットである。最も好ましくは、非反応性シリコンオイルはメチル末端ポリ(メチルフェニルシロキサン)である。オイルは好ましくは20~1000mPasの粘度を有し、RTVシリコンゴムを基準として好ましくは1~50重量%、最も好ましくは2~20重量%で用いられる。好ましい非反応性シリコンオイルの例は、商標 Rhodorsil Huile 550として販売されているものである。この非反応性シリコンオイルは水中の汚染に対する組成物の耐性を改良する。

非反応性シリコンオイルにかえ、又はこれに加えて、RTVシ

リコーンゴム組成物は非反応性液体有機炭化水素、例えばホワイトオイル、低分子量ポリブテンもしくは石油又は液体パラフィン／石油混合物のような潤滑性鉱油を含んでよい。そのような非反応性液体有機炭化水素は好ましくはプライマー組成物に存在しない。

プライマー組成物は必須の成分(A)、(B)及び(C)のいずれかが存在しないで達成されるよりも大きな程度に基材へのRTVシリコーンゴムの接着を改良する。アミノシラン材料(A)及び塩素化ポリオレフィン(B)はRTVシリコーンゴムへの及び有機樹脂基材へのプライマーの強力な接着を確保する。しかし、アミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び溶媒を含む組成物を多くの有機樹脂基材に塗布した場合に基材により素早く吸収され、すぐに塗布しない限り、その後塗布されるRTVシリコーンゴムコーティングの接着が弱くなることを発見した。室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)はプライマー組成物が基材に吸収される傾向を抑え、より長い期間、例えば数週間以上、RTVシリコーンゴム組成物が良好な接着を達成されることを可能にする。

本発明に係るプライマー組成物は、塩素化ポリオレフィンを含まない組成物よりも、多くの基材、例えばネオプレン、クロロプレンもしくは炭化水素ゴムへの強い接着を有する。室温硬化性ポリジオルガノシロキサンとアミノシラン材料の簡単な組合せが良好な接着を与えるエポキシ樹脂のようなものを含むすべての基材に、塩素化ポリオレフィンは海水浸漬に対する耐性を改良し、海水中で18ヶ月以上浸漬後でさえ基材へのプライマー組成物の及びプライマー組成物へのRTVシリコーンゴムトップコートとの良好な接着が保たれる。

以下の実施例により本発明をさらに説明する。ここで部及びパーセントは重量基準である。

例 1

オイル及び10.6部のメチルイソアミルケトン溶媒中に分散することにより分散させた。得られる顔料分散体をケトイミノオキシ基を末端に有する36.4部の室温硬化性ポリジメチルシロキサン、8.3部の例1に記載の塩素化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液及び8.2部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエポキシ樹脂、ネオプレンゴム及びウレタンゴム基材に塗布した。これらのサンプルを16〜48時間後に例1のRTVシリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を海水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接着、及びRTVシリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接着は海水中に16ヶ月浸漬後も強いままであった。

例 3

28.1部の顔料及び充填剤(二酸化チタン、バライト、ヒュームドシリカ及びブラック酸化鉄)を0.5部の湿潤助剤を含む11.5部の液体ヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン及び11.4部のメチルイソアミルケトン中に分散することにより分散させた。得られる顔料分散体を7.6部の例1に記載の塩素化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液、30.9部のケトイミノオキシ基を末端に有する室温硬化性ポリジメチルシロキサン、0.03部のジブチル錫ジラウレート及び10.0部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエポキシ樹脂、アルミニウム、ウレタンゴム、ネオプレンゴム、ポリスチレン／ポリブタジエンブロックコポリマーゴム及びポリスチレン／ポリ(エチレン-ブチレン)ブロックコポリマーゴムの基材に塗布した。基材は例1に記載のよ

塩素化ポリエチレン(塩素含量22%)のキシレン中の44%溶液25部を2部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランと混合し、73部のキシレンで希釈した。

14部の得られる組成物を61部の室温硬化性ポリジオルガノシロキサン組成物及び25部のメチルイソアミルケトン溶媒と混合した。室温硬化性ポリジオルガノシロキサン組成物はケトイミノキシシラン硬化剤と用いられる α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを含んでいた。

得られるプライマー組成物をネオプレンゴム基材、及びエポキシ樹脂、ポリウレタン、ビニル樹脂及びアルキド樹脂錆止めペイントをコートした基材、及びロジン、塩化ビニルコポリマー及び酸化銅をベースとする古い防汚ペイントの残留物を有する基材に塗布した。すべてにおいて、プライマー組成物のコーティングは、RTV組成物の良好な接着を有するプライマー組成物の塗布後約10分後にケトイミノオキシシラン硬化剤及び非反応性ポリ(メチルフェニルシロキサン)オイルを含む α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンをベースとするRTVシリコーンゴム防汚組成物でオーバーコートし、そして良好な接着後24時間後にRTV組成物でオーバーコートしてよい。

オーバーコートされた材料を海水に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接着、及びRTVシリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接着は海水中に18ヶ月浸漬後も強いままであった。

例 2

29.7部の顔料及び充填剤(バライト、二酸化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック酸化鉄)並びに0.1部のジブチル錫ジラウレート硬化触媒を6.7部の非反応性メチル末端ポリジメチルシロキサン

と古い防汚ペイントの残留物を有していた。これらのサンプルを16〜48時間後に例1のRTVシリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を海水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接着、及びRTVシリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接着は海水中に6ヶ月浸漬後も強いままであった。

室温加硫性シリコンゴムコーティングの接着を促進するため基材に塗布されるプライマー組成物は、(A) アミノシラン材料、(B) 塩素化ポリオレフィン及び(C) 室温硬化性ポリシオルガノシロキサンを含む。アミノシラン材料(A) は1級アミン官能性シラン又は1級アミン官能性シランとエポキシ官能性シランもしくは α 、 ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンオイルとの反応生成物である。

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER According to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IPC Int.Cl. 5 C09D183/00			
II. FIELD(S) SEARCHED "Minimum Documentation Standard" Classification System Classification System Int.Cl. 5 C09D ; C09J ; WPI, WPI1, JAPS			
Documentation Searched under this Minimum Documentation in the F class that such Priorities are Reported in the F class Searched			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*			
Category *	Character of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Reference to Class No. **	
Y, P	FR, A. 2636958 (RHONE-POULENC) 30 March 1990 see page 8, lines 12 - 19 see page 9, line 20; claim 1	1, 4-7, 9-12, 16-18	
Y	EP, A. 287085 (WACKER) 19 October 1988 see claim 1	1, 4-7, 9-12, 16-18	
A	Derwent acc no 83-081224 Questel Telesystems (WP .. LD) Derwent Publ. Ltd., London 8JP57200456 (8/12 2 Fujikura Cable "abstract"	1	
A	EP, A. 260661 (AUSIMONT) 23 March 1988 see claims 1, 4	1	
* Special categories of cited documents : * "A" Document defining the general state of the art which is not considered to be of particular importance * "P" Priority document but published on or after the International Filing date * "L" Document which was drawn directly on primary document or which is cited to establish the coordinates area of secondary document or other document (not specified) * "C" Document referring to an oral disclosure, press, exhibition or other means * "D" Document published prior to the International Filing date but taken into the priority date claimed * "I" Later document published after the International Filing date or after the date of an "A" document but which is considered to be useful to understand the principle or theory underlying the invention * "T" Document of particular relevance the claimed invention appears to be considered novel or space is considered to be relevant to the invention * "X" Document of particular relevance the claimed invention appears to be considered to be novel or space is considered to be relevant to the invention * "A*" Document member of the above series finally			
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search			
19 JUNE 1991		Date of Mailing of the International Search Report 23. 07. 91	
International Searching authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Examiner or Assistant Chief Examiner LENTZ J. C. <i>all</i>	

This covers both the parent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EPO file on The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 19/06/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent / family number(s)	Publication date
FR-A-2636958	30-03-90	FR-A- 2637903	20-04-90
		FR-A- 2637904	20-04-90
EP-A-287085	19-10-88	DE-A- 3713126	03-11-88
		JP-A- 63278978	16-11-88
		US-A- 4833187	23-05-89
EP-A-260661	23-03-88	AU-B- 597106	24-05-90
		JP-A- 63125578	28-05-88
		US-A- 4804701	14-02-89

第1頁の続き

④発明者 ウィンター, マイケル ジョン

イギリス国, タイン アンド ウェア, ニューキャッスルーアポン
ータイン エヌイー2 1 ティーエヌ, ジェスモンド, エイケンサ
イド テラス 27, フラット 4